

OXIDE SINTERED COMPACT**Publication number:** JP8246142**Publication date:** 1996-09-24**Inventor:** TAKANASHI SHOJI**Applicant:** SUMITOMO METAL MINING CO**Classification:**

- international: C01G19/00; C04B35/457; C04B35/495; C23C14/34;
H01B13/00; C01G19/00; C04B35/01; C04B35/495;
C23C14/34; H01B13/00; (IPC1-7): H01B13/00;
C23C14/34; C01G19/00; C04B35/457; C04B35/495

- european:**Application number:** JP19950043711 19950303**Priority number(s):** JP19950043711 19950303**Report a data error here****Abstract of JP8246142**

PURPOSE: To provide an ITO target ensuring very low frequency of abnormal electric discharge during sputtering and not causing nodules even after use for a long time. **CONSTITUTION:** This oxide sintered compact consists essentially of indium, tin and oxygen and consists of an In₂O₃ phase, an SnO₂ phase and a metal tin phase. The integral intensity of the X-ray diffraction peak of the (110) face of the SnO₂ phase is ≤2% of that of the X-ray diffraction peak of the (222) face of the In₂O₃ phase and the integral intensity of the X-ray diffraction peak of the (101) face of the metal tin phase is ≤4% of that of the X-ray diffraction peak of the (222) face of the In₂O₃ phase. Elemental tin may be allowed to enter into solid soln. in the In₂O₃ phase by ≥2wt.%.

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

JP8246142

Title:
OXIDE SINTERED COMPACT

Abstract:

PURPOSE: To provide an ITO target ensuring very low frequency of abnormal electric discharge during sputtering and not causing nodules even after use for a long time.

CONSTITUTION: This oxide sintered compact consists essentially of indium, tin and oxygen and consists of an In_2O_3 phase, an SnO_2 phase and a metal tin phase. The integral intensity of the X-ray diffraction peak of the (110) face of the SnO_2 phase is $\leq 2\%$ of that of the X-ray diffraction peak of the (222) face of the In_2O_3 phase and the integral intensity of the X-ray diffraction peak of the (101) face of the metal tin phase is $\leq 4\%$ of that of the X-ray diffraction peak of the (222) face of the In_2O_3 phase. Elemental tin may be allowed to enter into solid soln. in the In_2O_3 phase by $\leq 2\text{wt.}\%$.

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平8-246142

(43)公開日 平成8年(1996)9月24日

(51)Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 2 3 C 14/34			C 2 3 C 14/34	A
C 0 1 G 19/00			C 0 1 G 19/00	A
C 0 4 B 35/495			H 0 1 B 13/00	5 0 3 B
35/457			C 0 4 B 35/00	J
// H 0 1 B 13/00	5 0 3			R
審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 4 頁)				

(21)出願番号 特願平7-43711

(22)出願日 平成7年(1995)3月3日

(71)出願人 000183303

住友金属鉱山株式会社

東京都港区新橋5丁目11番3号

(72)発明者 高梨 昌二

千葉県市川市中国分3-18-5 住友金属

鉱山株式会社中央研究所内

(54)【発明の名称】 酸化物焼結体

(57)【要約】

【構成】 インジウム、錫および酸素を主成分とする酸化物焼結体において、 In_2O_3 相、 SnO_2 相、金属錫相から構成される酸化物焼結体。また、上記構成で SnO_2 相の(110)面のX線回折ピークの積分強度が、 In_2O_3 相の(222)面のX線回折ピークの積分強度の2%以下であり、且つ金属錫相の(101)面のX線回折ピークの積分強度が、 In_2O_3 相の(222)面のX線回折ピークの積分強度の4%以下である酸化物焼結体。また、上記いずれかの構成で、 In_2O_3 相に2重量%以上の錫元素が固溶されている酸化物焼結体。

【効果】 スパッタリング中の異常放電回数がきわめて少なく、また長時間使用後においてもノジュールが発生しないITOターゲットを提供することができる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 インジウム、錫および酸素を主成分とする酸化物焼結体において、 In_2O_3 相、 SnO_2 相、金属錫相から構成されることを特徴とする酸化物焼結体。

【請求項2】 SnO_2 相の(110)面のX線回折ピークの積分強度が、 In_2O_3 相の(222)面のX線回折ピークの積分強度の2%以下であり、且つ金属錫相の(101)面のX線回折ピークの積分強度が、 In_2O_3 相の(222)面のX線回折ピークの積分強度の4%以下であることを特徴とする請求項1に記載の酸化物焼結体。

【請求項3】 In_2O_3 相に2重量%以上の錫元素が固溶されていることを特徴とする請求項1又は請求項2に記載の酸化物焼結体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、酸化インジウム・酸化錫（以下、「ITO」という）焼結体に関し、特にスパッタリング法によって透明導電膜を形成する際のスパッタリング用ターゲットとして極めて優れた性能を有するITO焼結体に関する。

【0002】

【従来の技術】 ITO焼結体をスパッタリングして得られる透明導電膜は、その比抵抗値の低さから有望な膜として注目されている。例えば300℃程度の高温に加熱された基板上に適当な条件でITOを物理蒸着することにより、透明性が良く且つ比抵抗値が $2.0 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ 以下の良質なITO膜が得られる。

【0003】 このような高温に加熱された基板上に比抵抗値の低いITO膜を成膜するためのITO焼結体として、特開昭62-21751号公報には In_2O_3 粉末と SnO_2 粉末を適当な量だけ配合し、混合・粉砕を行い、これを成形して仮焼した後再度粉砕を行って粉末とし、得られた仮焼済み粉末を更に成形・焼結して製造されたITO焼結体と、混合・粉砕した後ホットプレスのような高温加圧下で焼結する方法とが開示されている。また、特開平2-115326号公報には、 In_2O_3 粉末と金属錫粉末を適当な量だけ配合し、仮焼した後再度粉砕を行って粉末とし、得られた仮焼済み粉末に更にホットプレスを行うITO焼結体の製造方法が開示されている。

【0004】 しかし、このようにして得られたITO焼結体を用いてスパッタリングを行うと、異常放電の発生によりプラズマ状態が不安定になり、安定した成膜が行われず、スパッタされた膜の構造が悪化し、膜の特性値が劣化するという不都合が生じる。また、異常放電が頻繁に発生する状況下において長時間ITOターゲットを使用していると、ターゲット表面にノジュールが生じ、これにより成膜速度が低下し、生産性が低下するという問題も生じる。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】 従って本発明は、上述したITOターゲットのスパッタリングにかかわる問題を解決し、異常放電の発生およびノジュールの生成を有効に抑制することが可能な酸化物焼結体を提供することを目的とする。

【0006】

【課題を解決するため手段】 本発明の酸化物焼結体は、インジウム、錫および酸素を主成分とする酸化物焼結体において、 In_2O_3 相、 SnO_2 相、金属錫相から構成されることを特徴とする。また、上記構成で、 SnO_2 相の(110)面のX線回折ピークの積分強度が、 In_2O_3 相の(222)面のX線回折ピークの積分強度の2%以下であり、且つ金属錫相の(101)面のX線回折ピークの積分強度が、 In_2O_3 相の(222)面のX線回折ピークの積分強度の4%以下であることを特徴とする。また、上記いずれかの構成で、 In_2O_3 相に2重量%以上の錫元素が固溶されていることを特徴とする。

【0007】

【作用】 異常放電の発生およびノジュールの生成原因を調べるために従来法で得た焼結体を分析すると、特開昭62-21751号公報にある方法で作製されるITO焼結体では、例えば10重量%の SnO_2 粉末を配合して製造される場合、 In_2O_3 相中に固溶される錫原子は3重量%前後であり、残りの錫は凝集して錫濃度の高い中間相として形成されている。またこの焼結体は低密度であるため、大きな空孔部が点在している。一方、高密度を得るためにホットプレスを用いれば大きな空孔部は消失するが、600～800℃程度の低温処理であるため、錫原子はほとんど固溶されずに錫は全て SnO_2 相として形成される。

【0008】 さらに特開平2-115326号公報にある方法で焼結体を作製すれば、 SnO_2 相がなく、かつ高密度である焼結体は得られるが、 In_2O_3 粉末と添加される金属錫粉末との濡れ性が悪いために In_2O_3 相と金属錫相に分離され、その界面には大きな空孔部が存在しやすい。またホットプレスによって焼結体の表面に金属錫がシミだし、その焼結体を用いて成膜すれば粗悪な膜質しか得ることができず、さらに異常放電が発生して放電状態が安定化しない。

【0009】 以上のことから異常放電およびノジュールは以下の2点が原因となって発生していることがわかった。

1. 焼結体中に存在する表面抵抗値の低い SnO_2 相、もしくは錫濃度の高い中間相

2. 焼結体表面にある大きな空孔部

すなわち、本発明は上記2点を解消することによって異常放電の発生およびノジュールの生成を有効に抑制することを可能としたものである。

【0010】 本発明の酸化物焼結体は、例えば In_2O_3

粉末中に添加する錫原料粉末を金属錫粉末と SnO_2 粉末とし、焼結工程を熱間静水圧プレス法(HIP)とすることで得られる。即ち、錫原料粉として金属錫粉末と SnO_2 粉末を配合することによって、 In_2O_3 粉末と金属錫粉末との濡れ性を改善し、且つ加圧下における焼結体表面への金属錫のシミだしを防止することができる。そして金属錫粉末を添加することによって、異常放電、ノジュールの生成の起点となる SnO_2 相の割合を低く抑えることができる。

【0011】この際の金属錫粉末と SnO_2 粉末の配合比は3:7~7:3の割合が好ましい。また焼結体内に少量存在する SnO_2 相は、ボールミル混合を十分に行うことで微細に分散されて、異常放電、ノジュールの生成の起点となることはない。更にカプセル内に充填して真空封止した後、HIP処理を行うことによって金属錫粉末の酸化防止、焼結体表面への金属錫のシミだしを抑制することができる。

【0012】このようにして得られた焼結体は、 SnO_2 相の(110)面のX線回折ピークの積分強度が、 In_2O_3 相の(222)面のX線回折ピークの積分強度の2%以下であり、且つ金属錫相の(101)面のX線回折ピークの積分強度が、 In_2O_3 相の(222)面のX線回折ピークの積分強度の4%以下である。また、 In_2O_3 相中に固溶される錫原子は2重量%以上である。更に、焼結密度は相対密度90%以上が達成される。

【0013】(ITO焼結体)本発明のITO焼結体は実質的にインジウム、錫および酸素からなるものであり、 In_2O_3 - SnO_2 系のものである。この組成自体は公知のITO焼結体と同様であり、一般に錫の平均組成は3~12重量%であり、インジウムの平均組成は70~78重量%にある。

【0014】(ITO焼結体の製造)本発明のITO焼結体の製造には、平均粒径が1 μm 以下の微細な In_2O_3 粉末中に平均粒径が5 μm 以下の SnO_2 粉末と金属錫粉末を添加して原料粉末として用いることができる。原料粉末の混合には湿式ボールミルを用いることができる。この場合、例えばボールはジルコニアボールを用い、混合時間は18時間とする。また従来技術の例に述べられている仮焼は行わう必要はない。仮焼による錫の凝集を防止するためである。仮焼を行わない場合、焼結工程で割れ、欠け等の不良が発生しやすくなるが、この問題については焼結工程を工夫することにより解決できる。

【0015】焼結体の作製方法はHIP処理によって行う。まず原料粉末をカプセル内に充填して真空封止した後、800℃以上、100MPa以上でHIP処理を行う。

【0016】

【実施例】以下に実施例を用いて本発明の優れた効果を説明する。

実施例1・・・平均粒径5.0 μm からなる金属錫粉末と平均粒径1.0 μm からなる SnO_2 粉末とを重量割合が7:3になるように配合して、これを錫原料粉末とした。そして該原料粉末を錫組成が7.8重量%となるように平均粒径0.2 μm からなる In_2O_3 粉末中に配合し、湿式ボールミルで18時間混合し乾燥を行った。そして銅製のカプセルに原料粉末を充填して真空封止後、1000℃、100MPaで2時間のHIP処理した。得られた焼結体の大きさは、 $\phi 127\text{mm} \times$ 厚さ6mmの円盤状の焼結体である。

【0017】この焼結体の一部を切断し切断面を研磨した後、X線回折測定を $2\theta = 25^\circ \sim 37^\circ$ の角度範囲で行い、10回積算した結果、 In_2O_3 相の(222)面のX線回折ピークの積分強度に対する SnO_2 相の(110)面のX線回折ピークの積分強度、及び金属錫相の(101)面のX線回折ピークの積分強度の強度比、焼結体の相対密度、ビーム径1 μm の電子線マイクロアナライザー(EPMA)線分析により錫原子の固溶量を測定した。さらに焼結体を $\phi 100\text{mm} \times$ 厚さ6mmの円盤状に加工してスパッタリング用ターゲット材として使用し、DCマグネトロンスパッタ法によってスパッタリングを行った。使用開始から20時間経過後の10分間当たりの異常放電回数の測定と、40時間経過後のターゲット表面のノジュールの生成状況の観察を行った。得られた結果を表1に示す。

【0018】実施例2・・・平均粒径5.0 μm からなる金属錫粉末と平均粒径1.0 μm からなる SnO_2 粉末の重量割合が5:5になるように配合して、これを錫原料粉末とした。そして該原料粉末を錫組成が7.8重量%となるように平均粒径0.2 μm からなる In_2O_3 粉末中に配合し、湿式ボールミルで18時間混合し乾燥を行った。そして銅製のカプセルに原料粉末を充填して真空封止後、800℃、100MPaで2時間のHIP処理した。得られた焼結体の大きさは $\phi 127\text{mm} \times$ 厚さ6mmの円盤状の焼結体である。得られた焼結体を実施例1と同様に試験した結果を表1に示す。

【0019】実施例3・・・平均粒径5.0 μm からなる金属錫粉末と平均粒径1.0 μm からなる SnO_2 粉末の重量割合が3:7になるように配合して、これを錫原料粉末とした。そして該原料粉末を錫組成が7.8重量%となるように平均粒径0.2 μm からなる In_2O_3 粉末中に配合し、湿式ボールミルで18時間混合し乾燥を行った。そして銅製のカプセルに原料粉末を充填して真空封止後、1000℃、100MPaで2時間のHIP処理した。得られた焼結体の大きさは $\phi 127\text{mm} \times$ 厚さ6mmの円盤状の焼結体である。得られた焼結体を実施例1と同様に試験した結果を表1に示す。

【0020】比較例1・・・平均粒径0.2 μm からなる In_2O_3 粉末中に平均粒径1.0 μm からなる SnO_2 粉末を錫組成が7.8重量%となるように配合

5

し、湿式ボールミルで18時間混合し乾燥を行った。そして銅製のカプセルに原料粉末を充填して真空封止後、1000℃、100MPaで2時間のHIP処理した。得られた焼結体の大きさはφ127mm×厚さ6mmの円盤状の焼結体である。得られた焼結体を実施例1と同様に試験した結果を表1に示す。

【0021】比較例2・・・平均粒径0.2μmからなるIn₂O₃粉末中に平均粒径5.0μmからなる金属錫粉末を錫組成が7.8重量%となるように配合し、湿式ボールミルで18時間混合し乾燥を行った。そして銅製のカプセルに原料粉末を充填して真空封止後、1000℃、100MPaで2時間のHIP処理した。得られた焼結体の大きさはφ127mm×厚さ6mmの円盤状の焼結体である。得られた焼結体を実施例1と同様に試験した結果を表1に示す。

*

6

*【0022】比較例3・・・平均粒径0.2μmからなるIn₂O₃粉末中に平均粒径1.0μmからなるSnO₂粉末を錫組成が7.8重量%となるように配合し、バインダーとして1重量%のPVAを添加後、湿式ボールミルで18時間混合し乾燥・造粒を行った。そして造粒粉末をビニル製の型に充填し、3ton/cm²にて静水圧プレスにて成形した。成形体を炉内の容器に配置した後、炉内を5リットル/minにて酸素ガスを流しながら焼結を行った。焼結は1500℃まで1℃/minで昇温して10時間保持した。得られた焼結体の大きさはφ127mm×厚さ6mmの円盤状の焼結体である。得られた焼結体を実施例1と同様に試験した結果を表1に示す。

【0023】

【表1】

	In ₂ O ₃ 相の(222)面のX線回折強度の積分強度に対する積分強度比(%)		錫原子の固溶量 (重量%)	焼結体の 相対密度 (%)	異常放電の 回数 (回/10)	ノジュール の発生割合 (%)
	中間化合物相	金属錫相φ(101)面				
実施例1	0.3	2.2	5	96	12	9
実施例2	1.2	3.1	3	92	21	17
実施例3	5.1	1.1	2	94	16	15
比較例1	0.0	---	<1	90	56	58
比較例2	2.2	3.4	2	92	43	65
比較例3	4.7	---	3	87	89	88

【0024】表1より、本発明の酸化物焼結体は、従来のものより焼結密度が高く、また、本発明の酸化物焼結体を用いた場合は、従来のものを用いた場合に比べて、成膜時の異常放電の回数が減少し、ターゲット表面のノジュールの発生も減少していることがわかる。

30

【0025】

【発明の効果】本発明によれば、スパッタリング中の異常放電回数がきわめて少なく、また長時間使用後においてもノジュールが発生しないITOターゲットを提供することができる。